

High strength and high elastic fibre with improved abrasion resistance -
prepd. by treating fibre with emulsion including organo-siloxane
Patent Assignee: KURARAY CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 2127568	A	19900516	JP 88257594	A	19881012	199026	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 88171456 A (19880708); JP 88257594 A (19881012)

Abstract:

JP 2127568 A

A fibre, having strength of more than 15 g/d and elasticity of more than 200 g/d, is treated with an emulsion including organo-siloxane of formula (A) to give adhesion of the siloxane-component in amt. of more 0.1 wt.% per the fibre. In (A): m, n = integer more than 1; X = OH, NH₃, R-OH or R-NH₂, where R = alkyl or phenyl. The fibre can be aromatic polyester, para-aramid, high polymer of polyethylene or high polymer of polyvinyl alcohol.

Fibre is pref. aromatic polyester fibre, esp. one forming anisotropic melt e.g. composed of recurring unit (I) with more than 80 mol% and unit (II) of 5-45 mol%. The cpd. (A) is pref. dimethylpolysiloxane modified by OH- or amino-gp. having viscosity of 10-100000 cS; to which amino-polysiloxane cpd. (B) and cross-linking catalyst can be added in amt. of less 50 wt.% per solid of (A); after adding the agents, the fibre is heat-treated at 120-250 deg.C; amt. of the cpd. (B) is 5-25 wt.%; the catalyst is a salt of Zn, Sn, Pb, Ti, K or Mg with organic acid.

USE/ADVANTAGE - Fibre having high strength and high elasticity is improved in abrasion resistance to give suitable materials for rope, cord reinforcing materials for resin, rubber or concrete, brake-lining or fishing nets etc., which is not fibrillated on surface by abrasion in longitudinal direction even in wet condition.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8309181

⑫ 公開特許公報(A) 平2-127568

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月16日

D 06 M 15/643
D 01 F 6/60
6/84
11/06
11/08

3 7 1 F
3 0 3 B

7438-4L
6791-4L
6791-4L
6791-4L
6791-4L

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐摩耗性の改良された高強度・高弾性率繊維

⑯ 特 願 昭63-257594

⑰ 出 願 昭63(1988)10月12日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)7月8日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-171456

㉑ 発 明 者 山 本 洋 一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉒ 発 明 者 中 川 潤 洋 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉓ 発 明 者 林 英 男 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
㉔ 発 明 者 岸 野 喜 雄 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉕ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
㉖ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

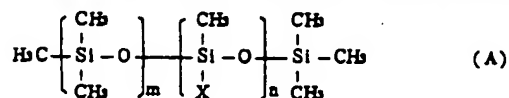
明 細 書

1. 発明の名称

耐摩耗性の改良された高強度・高弾性率繊維

2. 特許請求の範囲

- (1) 強度15P/d以上かつ弾性率400P/d以上を有する繊維を、下記一般式(A)で示されるオルガノポリシロキサンを含むエマルジョンで処理して、該繊維に対して該シロキサン成分を0.1重量%以上付着した高強度・高弾性率繊維。



[式中、m、nは1以上の整数、XはOH、NH₂、R-OH、又はR-NH₂を示す。但しRはアルキル基又はフェニル基を示す。]

- (2) 該繊維が、芳香族ポリエステル繊維、パラ系アラミド繊維、高分子量ポリエチレン繊維または高分子量ポリビニルアルコール繊維であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の高強度・高弾性率繊維。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、耐摩耗性が改良された高強度、高弾性率繊維に関する。

[従来の技術]

最近有機繊維で強度15P/d以上かつ弾性率400P/d以上を有するものが、種々開発されており、主に前記の産業原料分野で利用され始められた。特に芳香族ポリエステル繊維やアラミド繊維は、耐熱性も優れているため注目されている。

[発明が解決しようとする問題点]

これらの有機繊維は、高強度、高弾性率の性能を達成するため、ポリマー組成や繊維成型時の条件に工夫を凝らしており、繊維構造として分子鎖が繊維軸方向に高度に配向している。このため繊維軸に対して垂直な方向には弱く、摩耗によつて容易にフィブリル化し、それが更に表面の平滑性を悪くして耐摩耗性を低下させるため、ロープ、コード、魚網等の用途分野で改良が望まれていた。

ロープやコードなどで使用する際、この性能を

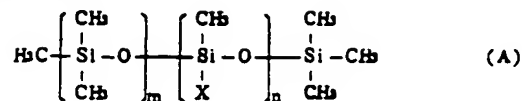
補うため、ヤーシに表面平滑性を付与するワックス系の油剤を付着させるとか、撥糸や合糸で形態を特定のものとするとか、あるいはまたこれら加工品をさらに熱可塑性樹脂で被覆する等して耐摩耗性や更に耐屈曲疲労性を向上させている。しかし耐摩耗性向上に適した油剤は見出されてなく、更に浸潤時にも乾燥時と同じ耐摩耗性を保持する安価な油剤が望まれていた。

また四弗化エチレン樹脂 (PTFE) の水分散剤を上記繊維に付着させた後、加熱焼成して PTFE 樹脂で被覆することで乾燥、浸潤時の耐摩耗性を向上させたものがあるが、その向上効果はいまだ満足すべきものでなく、焼成温度が 350℃ 以上と高いため繊維の性能低下がみこり、コスト的にも高いので問題があつた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、強度 15g/d 以上かつ弾性率 400g/d 以上を有する繊維に、下記一般式 (A) で示されるオルガノポリシロキサンを含むエマルジョンで処理して、該繊維に対して該シロキサン成分を

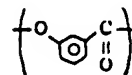
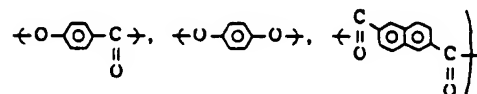
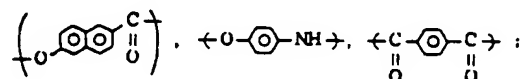
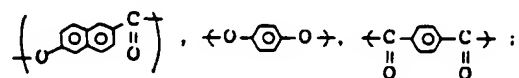
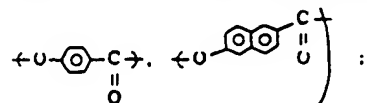
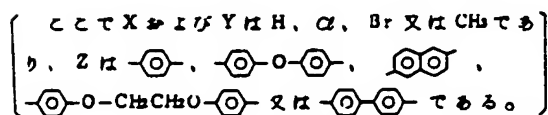
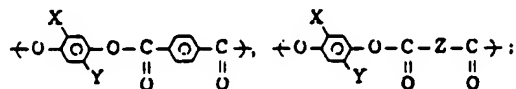
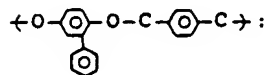
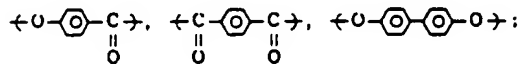
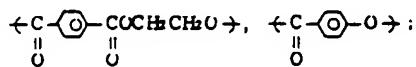
0.1 重量%以上付着してなる高強度・高弾性率繊維にある。



(式中、m、n は 1 以上の整数、X は OH、NH₂、ROH 又は RNH₂ を示す。但し R はアルキル基又はフェニル基を示す。)

本発明の対象とする繊維とは、例えば、高分子量ポリエチレン繊維である東洋紡の「ダイニーマ」、アライド社の「スペクトラ」、三井石油化学の「タクミクロン」、特開昭 62-85013、特開昭 62-162010 等に記録される高分子量ポリビニルアルコール繊維、バラ系アラミド繊維であるデュポン社の「ケブラー」、帯人綿の「テクノーラ」、エンカ社の「トアロン」、芳香族ポリエステル繊維である、御クラレの「ベクトラン」等がある。中でも特に芳香族ポリエステル繊維は他の高強度・高弾性率繊維に比べ耐摩耗性が優れているため本発明の対象繊維としてより望ましい。

異方性溶解物を形成する芳香族ポリエステル化合物の好ましい例としては、下記に示す反復成分の組合せから成るものである。

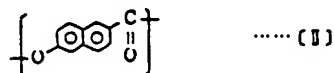


上記芳香族ポリエステル化合物から溶解紡糸法によつて従来の衣料用ポリエステル繊維より高強度低伸度な芳香族ポリエステル繊維が得られることは、特開昭 54-77691 号、特開昭 50-43223 号、特開昭 58-191219 号等に開示されている。

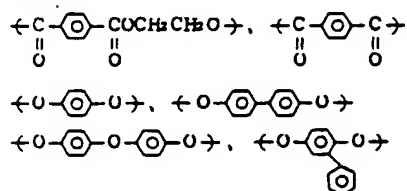
さらに異方性溶解物を形成し得る芳香族ポリエステルポリマーを適当な条件で紡糸し（必要によつては熱処理および/又は延伸）て高強度高弾性率繊維を製造する技術は特公昭 55-20008 号

公報、特開昭60-239600号公報等で公知で開示されている。

本発明の効果が最も顕著に発揮されるのは、下記〔I〕、〔II〕の反復構成単位から成る部分が、80モル以上であるポリマー、特に〔II〕の成分が5～45モルである芳香族ポリエステル化合物である。



また第3成分として、例えば下記に挙げる構造単位の1個又は複数個を20モル以下含んでも良い。



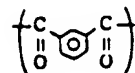
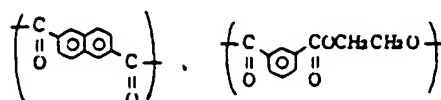
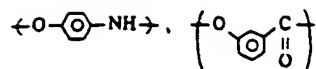
加と架橋反応を起こさせる触媒を入れて繊維に付着後、通常120～250℃程度の温度で熱処理することによって得られる。

化合物(B)の添加量は、好ましくは5～25重量%であり、触媒としては、亜鉛、すず、鉛、チタン、カリウム、マグネシウムの有機酸塩などが良い。

本発明に係わる組成物を水中でエマルジョン化するには、ノニオン系、アニオン系及びカチオン系乳化剤を使用してエマルジョン化すれば良く、例えばポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、第4級アンモニウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等をあげることが出来る。

この乳化剤の使用量は、ポリシロキサン系の固形分合計量100重量%に対して概ね1～50重量%の範囲が適当である。

これにより繊維表面は、ポリシロキサンの被膜で覆われ耐滑性、防水性等の性能を持つに至って耐摩耗性が向上することになり、高強度・高弾性至繊維に被膜化すれば、乾燥、湿潤時の耐摩耗性



この化合物から繊維を紡糸する方法は、特開昭62-311668号に詳しく記載されている。

本発明におけるオルガノポリシロキサンとは、前記一般式(A)で表わされ、一般に繊維や織物に潤滑性、防水性、発油性などを与える表面処理剤で、かなりの平滑性を繊維に付与することができる。一般式(A)は、25℃における粘度が10～100,000センチストークス(cS)である水溶液又はアミノ基による変成ジメチルポリシロキサンであり、繊維へ付着するためエマルジョン化したものが使用される。さらに平滑性を繊維に付与する場合は、アミノポリシロキサン系の化合物(B)を前記式(A)の固形分に対して50重量%以下の添

を向上させ得ることを見出したのである。

繊維への付着法は、一定濃度にしたエマルジョン溶液を一定速度の走行糸にクラスロ等から吐出させる方法、エマルジョン溶液に一部浸した回転ローラー上を糸を走行させる方法、エマルジョン溶液中を走行させマングル等で絞る方法等があり、目的の付着量が得られるならいずれの方法でも良い。次にエマルジョン溶液を乾燥させて着きとることによって達成できるが、架橋反応が必要な場合には更に熱処理を行うか乾燥と熱処理を同時に高温で行うかするため、連続処理できる熱風処理機を通過させれば良い。

ポリシロキサンの繊維への付着量は、繊維表面をむらなく均一に覆うことが出来れば良く、繊維に対して0.1重量%以上あれば良く、好ましくは4から20重量%である。

本発明により強度15g/d以上かつ弾性率400g/d以上を有する高強度・高弾性至繊維に、ポリオルガノシロキサンを該繊維に対して0.1重量%以上付着することで、これら繊維の耐摩耗性を著

しく改良することが可能となつた。

本発明の耐摩耗性の改良された高強度・高弾性繊維は次の様な用途に適するものである。

1. パルプ状で使用されるもの

1) 摩耗材(他繊維との混合使用、樹脂の補強)ブレーキライニング、クラッチフエーシング、船受け

2) その他

パツカン材、ガスケット、ろ過材、研磨材

2. カットファイバー、チョップドヤーン状で使用されるもの

紙(絶縁紙、耐熱紙)、スピーカー用振動材、セメント補強材、樹脂補強材

3. フィラメント、紡糸糸、ヤーン状で使用されるもの

テンションメンバー(光ファイバー等)、ロープ、コード、命綱、釣り糸、縫い糸、延縄

4. 織物あるいは編物状で使用されるもの

自動車、列車、船、飛行機等の内張、防護具(防弾チョッキ、安全手袋、安全ネット、ギブ

ス、魚網、耐熱耐炎服、マフラー、前掛け)、人工股

5. ゴム、樹脂補強用に使われるもの

1) ゴム関係

タイヤ、ベルト、各種タイミングベルト、ホースのゴム補強用資材

2) 樹脂関係(カーボン、ガラス繊維とのハイブリット)

スキー板、ゴルフクラブやゲートボールのヘッドとシャフト、ヘルメット、バット、テニスやバドミントンのラケットフレーム、メカネフレーム、プリント基板、モーター回転子のスロット、絶縁物、パイプ、高压容器、自動車、列車、船、飛行機等の一次あるいは二次構造体

等があげられる。

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

尚実施例中に記載した耐摩耗性試験とは、60

回/mの撓りを持つ試験糸1本を反転ブリーと他端のフリーローラーとの間に5回巻き合わせることで8の字状として取付け、フリーローラーに2kgの荷重をかけ、76回/分の速度の反転ブリーで試験糸を往復撓合せ摩耗させて切断までの回数を測定する撓合せ摩耗試験と、同じく60回/mの撓りを持つ試験糸1本の一端を固定し他端に1/10φ/dの荷重をかけ、直径10mmの丸砥石を接触角100度、接触長9mm、回転数100回/分で回転させて切断までの回転数で示すグラインダー摩耗試験の両者で測定した。

実施例1

前記構成単位[I]、[II]が70/30モル比である芳香族ポリエステルポリマーを溶融紡糸に使用した。このポリマーの物性は、

$$\eta_{inh} = 6.0 \text{ dl/g}$$

$$MP = 278^\circ\text{C}$$

であつた。ここで η_{inh} は、固有粘度であり、試料をペンタフルオロベノールに0.1重量%溶解し(60~80℃)、60℃の恒温槽中で、ウペローデ

型粘度計により測定し、次式で求めた。

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_{rel})/C$$

(η_{rel} : 相対粘度、C: 測定溶液濃度)

またMPは、融点でありDSCによつて測定された吸熱ピーク温度である。

溶融紡糸の条件は、300ホールの口金を付け、320℃の紡糸ヘッドから吐出し、巻取速度800mで1515dr/300fのフィラメントを得た。この紡糸原糸を穴あきボビンに巻取密度0.57φ/φで巻き、260℃で1時間、270℃から280℃まで3時間、280℃から285℃まで5時間熱処理をした。得られた熱処理糸の力学的性能は、

ヤーンデニール(DR): 1500dr

強 力 (DS): 38.3kg

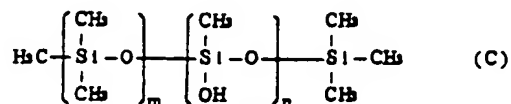
伸 度 (DE): 3.6%

初期弾性率 (IM): 590φ/d

であつた。

この熱処理糸に下記構造式(C)のオルガノポリシロキサン(1、5、10、15、20重量%濃度の各エマルジョンをガラス口より1.67φ/分吐出し

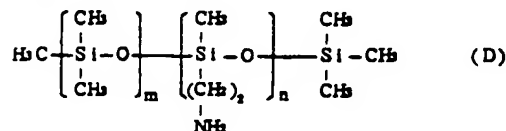
て速度10m/分の走行系に付着させ、200℃に保つた長さ2mの中空乾燥機へ導いて乾燥熱処理をした。



得られた各加工系の力学的性質及びオルガノポリシロキサン付着量を表1に示す。またこれら各加工系の耐摩耗性試験の結果も表1に示す。

実施例2

実施例1で得られた熱処理系に実施例1と同様にして下記構造式(D)で示されるオルガノポリシロキサンを10重量%付着させて行つた耐摩耗性試験の結果も表1に示す。



比較例1

実施例1で得た熱処理系に本発明のオルガノボ

リシロキサンを付着せず耐摩耗性試験を行つた。その結果を表1に示す。

参考例

実施例1で得た熱処理系に四酸化エチレン樹脂を含有したエマルジョンとこの樹脂の硬化剤からなる日本アチソン社製の「JLK023」を固形分混合比90/10にして実施例1と同様の付着法で付着した。付着量は、10重量%であり、この加工系の耐摩耗性試験の結果を表1に示す。

表1において、実施例1の付着量10重量%の繊維での組合せ摩耗試験の結果は20万回以上であるが、本例では約12.5万回でしかない。

以下余白

表 1

	付着率 (重量%)	DR dr	DS (kg)	DE (%)	組合せ 摩耗試験 (回)	グライン ダー摩耗 試験(回)
実施例1	1	1515	38.1	3.6	12,742	2,217
	5	1575	38.1	3.6	88,461	7,477
	10	1650	38.2	3.6	20万以上	13,236
	15	1725	38.2	3.6	20万以上	15,543
	20	1800	38.1	3.6	20万以上	16,412
実施例2	10	1650	38.2	3.6	190,397	12,998
比較例1	0	1500	38.3	3.6	8,604	1,495
参考例	10	1655	38.2	3.6	124,993	11,096

〔実施例3〕

下記力学的性能を有するデュポン社の「ケブラー®」を試料とし、表面に付着している油剤や汚れを取るためn-ヘキサン溶液中で10分間と次に水中で10分間洗浄して乾燥させた。

(洗浄前)

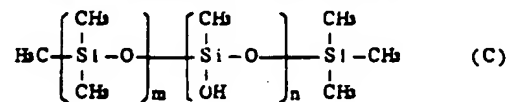
ヤーンデニール(DR): 1531 dr

強 力 (DS): 34.6 kg

伸 度 (DE): 3.7%

初期弾性率 (IM): 558 f/d

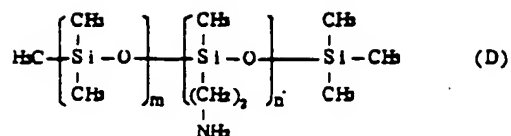
この系に下記構造式(C)のオルガノポリシロキサンの0.5、1、4、8、16重量%濃度の各エマルジョンをカラスロより1.67cc/分吐出して速度10m/分の走行系に付着させ、200℃に保つた長さ2mの中空乾燥機へ導いて乾燥熱処理をした。



得られた各加工系の力学的性質及びオルガノポリシロキサンの付着量を表2に示す。またこれら各加工系の耐摩耗性試験の結果も表2に示す。

実施例4

実施例3と同様にして洗浄し乾燥させたケブラー®に実施例3と同様にして下記構造式(D)で示されるオルガノポリシロキサンを10重量%付着させて行つた耐摩耗性試験の結果も表2に示す。



〔実施例5〕

下記力学的性能を有する帯人時の「テクノーラ®、T221」を試料とし実施例3と同様にして洗浄し乾燥させた。

(洗浄前)

DR : 1538 dr

DS : 40.3 kg

DE : 4.5%

IM : 625 g/d

この糸に実施例3と同様にして構造式(C)のオルガノポリシロキサンを17重量%付着させて行つた耐摩耗性試験の結果を表2に示す。

〔比較例2〕

実施例3の洗浄していない「ケブラー®」を新たに表面処理せずに耐摩耗性試験を行つた。その結果を表2に示す。

〔比較例3〕

実施例5の洗浄していない「テクノーラ®、T221」を新たに表面処理せずに耐摩耗性試験を行つた。その結果を表2に示す。

表 2

	付着率 (重量%)	DR (dr)	DS (kg)	DE (%)	総合摩耗試験 (回)	グラインダー摩耗 試験(回)
実施例3	0.5	1522	34.6	3.7	1935	195
	1	1530	"	"	6320	253
	4	1576	"	"	63953	491
	8	1636	"	"	158374	782
	16	1757	"	"	201342	1012
実施例4	10	1667	"	"	169038	811
実施例5	17	1781	40.3	4.5	255776	1269
比較例2	0	1531	34.6	3.7	961	160
" 3	0	1538	40.3	4.5	1358	222

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁護士 本多 盛